

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 217/84, A61K 7/13	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/20597 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1999 (29.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06447 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1998 (12.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 46 249.9 20. Oktober 1997 (20.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROSE, David [GB/DE]; Am Eichelkamp 223, D-40723 Hilden (DE). MEINIGKE, Bernd [DE/DE]; Wuppertalstrasse 84 b, D-51381 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
<p>(54) Title: NOVEL AMINOPHENOL DERIVATIVES AND THE USE THEREOF FOR DYEING KERATIN FIBRES</p> <p>(54) Bezeichnung: NEUE AMINOPHENOL-DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG ZUM FÄRBEN VON KERATINFASERN</p> <div data-bbox="662 1249 961 1417" style="text-align: center;"><p>(I)</p></div> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel aminophenol derivatives of general formula (I), wherein R¹ and R² represent (a) an alkyl group with 1 to 4 C-atoms or (b) an alkoxy group with 1 to 4 C-atoms on the condition that in each case, exactly one substituent from group (a) and exactly one substituent from group (b) is represented, and R³ preferably represents hydrogen or a C₁-C₄ alkyl group. The invention also relates to the use of the novel aminophenol derivatives for dyeing keratin fibres and to dyes containing these compounds.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I), in der R¹ und R² (a) für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder (b) für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, mit der Maßgabe, daß jeweils genau ein Substituent aus der Gruppe (a) und genau ein Substituent aus der Gruppe (b) vertreten ist und R³ vorzugsweise für Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkygruppe steht, sowie deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern und diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZV	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

NEUE AMINOPHENOL -DERIVATE UND DEREN VERWENDUNG ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN

Die Erfindung betrifft neue Aminophenol-Derivate, deren Verwendung zum Färben von Keratinfasern sowie diese Verbindungen enthaltende Färbemittel.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Solche Färbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z. B. gegen Dauerwellflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

Als **Entwicklerkomponenten** werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-

Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethyl-amino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylaminomethyl-4-amino-phenol, 1,3-Bis-[N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-aminophenyl)-amino]-2-propanol sowie 4,4'-Diaminodiphenylamin.

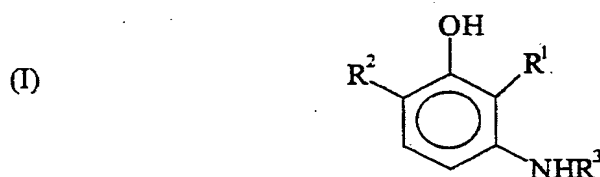
Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin o-Aminophenol, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxy-ethanol und 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol.

Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwickler-Kombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwickler- und/ oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Es besteht daher ständig Bedarf an neuen, verbesserten Farbstoff-Komponenten.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Kuppler-Komponenten zu finden, die die an Oxidationsfarbstoffvorprodukte zu stellenden Anforderungen in besonderem Maße erfüllen.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Aminophenol-Derivate die an Kupplerkomponenten gestellten Anforderungen in hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Kupplerkomponenten mit den meisten bekannten Entwicklerkomponenten brillante rote bis magentafarbene Farbnuancen erhalten, die außerordentlich licht- und waschecht sind.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ und R² (a) für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder (b) für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, mit der Maßgabe, daß jeweils genau ein Substituent aus der Gruppe (a) und genau ein Substituent aus der Gruppe (b) vertreten ist und R³ steht für

- Wasserstoff,
- eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,
- eine C₃₋₄-Dihydroxyalkylgruppe,
- eine Methylgruppe, die 1 - 3 Halogenatome, insbesondere Fluoratome, als Substituenten trägt,
- eine C₂₋₄-Alkylgruppe mit maximal 1 - 4 Halogenatomen, insbesondere Fluoratomen, als Substituenten
- eine Gruppe -(CH₂)_x-B, in der B steht für
 - eine Hydroxygruppe,
 - eine Gruppe NR⁵R⁶ oder

- eine Gruppe $\text{CO-NR}^7\text{R}^8$ und

x für eine Zahl von 1 bis 4,

- eine Gruppe -COOR^9 oder

- eine Gruppe $\text{-CO-NR}^{10}\text{R}^{11}$,

wobei R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C_{1-4} -Alkylgruppe, eine C_{1-4} -Hydroxyalkylgruppe und R^5 und R^6 , R^7 und R^8 sowie R^{10} und R^{11} jeweils zusammen mit dem sie tragenden Stickstoffatom auch Teil eines Morpholino-, Piperidino- oder Pyrrolidino-Restes sein können und R^5 auch für eine Gruppe $\text{-SO}_2\text{-CH}_3$ stehen kann mit der Maßgabe, daß dann R^6 für Wasserstoff steht, und R^9 steht für Wasserstoff oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe, sowie deren wasserlösliche Salze.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Aminophenol-Derivate bei denen R^1 für einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe (a) und R^2 für einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe (b) steht.

Besonders bevorzugt sind Aminophenol-Derivate gemäß Formel (I), bei denen R^3 für eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe, insbesondere für Wasserstoff steht.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Aminophenol-Derivate gemäß Formel (I), bei denen R^1 für eine Methylgruppe und R^2 für eine Methoxygruppe steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 6-Methoxy-2-methyl-3-aminophenol und 6-Methoxy-2-methyl-3-(β -hydroxyethyl-amino)-phenol.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt ausgehend von den entsprechend substituierten Nitrophenolen (bekannt aus Eur. J. Med. Chem. (1995), 185) durch Hydrierung und eventuell anschließende Alkylierung oder Acylierung. Bezüglich Einzelheiten wird auf das im Beispielteil ausführlich dargestellten Synthesebeispiel verwiesen.

Da es sich bei allen erfindungsgemäßen Substanzen um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Aminophenol-Derivate gemäß Formel (I) als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten Aminophenol-Derivate als Kupplerkomponente in Oxidationshaarfärbemitteln.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, die als Kupplerkomponente eines der vorgenannten Aminophenol-Derivate enthält.

Unter Keratinfasern im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Obwohl die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel in erster Linie zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, steht prinzipiell einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, nichts entgegen.

Die erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittel können eine oder mehrere Entwicklerkomponenten und gewünschtenfalls neben den erfindungsgemäßen Kupplerkomponenten noch weitere Kupplerkomponenten enthalten. Bezüglich der weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten wird auf die zu Beginn der Beschreibung aufgeführten Substanzen verwiesen, die bevorzugte weitere Farbstoffkomponenten darstellen. Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-p-aminophenol, 2-

Hydroxy-methyl-p-aminophenol und 2-Aminomethyl-p-aminophenol. Als Kupplerkomponenten sind erfindungsgemäß insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin o-Aminophenol, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Bis-(2-hydroxy-ethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol und 2-Amino-4-hydroxyethylamino-anisol geeignet. Diese weiteren Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel. Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 enthalten sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole, wie beispielsweise unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic

Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen, sowie 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitrotoluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol und 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel. 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin und HC Red BN sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die Oxidationsfarbstoff-vorprodukte in einen geeigneten wasserhaltigen Träger eingearbeitet. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z.B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R bevorzugt eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und $x = 0$ oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykol-ether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykol-ethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C_8 - C_{22} -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-COO^{(-)}$ - oder $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethyl-

ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8-18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-COOH$ - oder $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12-18} -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C_{12-22} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C_{8-22} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester

- **Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.**

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid, Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkyl-imidazolium-methosulfat und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Protein-hydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingegengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere übliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen können sein:

- Anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Polydimethylsiloxane, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acryl-amidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere,

Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether.

- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,
- Entschäumer wie Silikone,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Gelatine, Pektine, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol sowie Polyacrylamide
- Strukturanten wie Maleinsäure, Mono-, Di- und Oligosaccharide,
- Parfümöle, Dimethylisoborbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- tierische und pflanzliche Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein-, Mandelprotein- und Weizenproteinhydrolysate, sowie deren Fettsäurekondensationsprodukte und quaternierte Derivate,
- Vitamine und Vitaminvorstufen, wie Panthenol, dessen Derivate und Biotin,
- Pflanzen- und Honigextrakte, wie insbesondere Extrakte aus Eichenrinden, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen,

- Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Weitere Wirkstoffe wie Ceramide, Allantoin, Pyrrolidincarbonsäuren, und Bisabolol,
 - Lichtschutzmittel,
 - Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
 - Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
 - Fettsäurealkanolamide,
 - Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
 - Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,
 - Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
 - Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
 - Reduktionsmittel und Stabilisatoren wie z.B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure, sowie Ascorbinsäure, Sulfite und Dithionite,
 - Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 , N_2 und Luft sowie
 - Antioxidantien.

Bezüglich weiterer Bestandteile sowie Mengenbereiche für die einzelnen Inhaltsstoffe wird auf die dem Fachmann bekannten Handbücher, z.B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Kalium- und Natriumborot in Frage. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme zur Übertragung von Luftsauerstoff auf die Entwicklerkomponente oder zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z.B. 1 Gew.-% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Haarfärben mit der Zubereitung aus den Oxidationsfarbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele

1. Synthesebeispiel

Synthese von 6-Methoxy-2-methyl-3-aminophenol

6g (0,03 mol) 6-Methoxy-2-methyl-3-nitrophenol wurden in 100 ml Ethanol in Gegenwart von 0,2 g Pd/C bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 2×10^5 Pa hydriert. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet war, wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und anschließend bis zur Trockne eingengt. Als Produkt erhielt man farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 230 °C.

2. Ausfärbungen

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
Lorol [®] techn. ¹	4,0
Texapon [®] N 28 ²	40,0
Dehyton [®] K ³	25,0
Eumulgin [®] B 2 ⁴	1,5
destilliertes Wasser	12,5

¹ C₁₂₋₁₈-Fettalkohol (HENKEL)

² Natriumlauryl ethersulfat (ca. 28 Gew.-% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

³ Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel

$R\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (ca. 30 Gew.-% Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)

- ⁴ Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol
Kupplerkomponente	7,5 mmol
Na_2SO_3 (Inhibitor)	1,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0
konz. Ammoniaklösung	ad pH 10
Wasser	ad 100

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 Gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 Gew.-%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Für die Ausfärbungen wurden folgende Kuppler- und Entwickler-Komponenten verwendet:

- Kuppler-Komponente

6-Methoxy-2-methyl-3-aminophenol (K1)

- Entwickler-Komponenten

2- β -Hydroxyethyl-p-phenylendiamin (E1)

3-Methyl-4-aminophenol (E2)

1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol (E3)

p-Toluyldiamin (E4)

Tetraaminopyrimidin (E5)

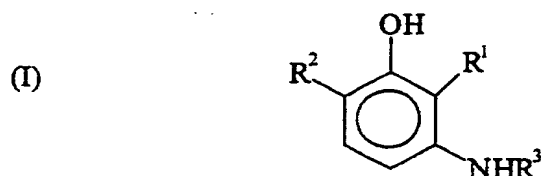
p-Aminophenol (E6)

Es wurden folgende Ausfärbungen gefunden:

Kuppler	Entwickler	Nuance des gefärbten Haares
K1	E1	Dunkelbraun
K1	E2	Rotbraun
K1	E3	Rotschwarz
K1	E4	Photobraun
K1	E5	Dunkelmagenta
K1	E6	Gelbbraun

Patentansprüche

1. Aminophenol-Derivate der allgemeinen Formel (I),



in der R¹ und R² (a) für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder (b) für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen stehen, mit der Maßgabe, daß jeweils genau ein Substituent aus der Gruppe (a) und genau ein Substituent aus der Gruppe (b) vertreten ist und R³ steht für

- Wasserstoff,
- eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe,
- eine C₃₋₄-Dihydroxyalkylgruppe,
- eine Methylgruppe, die 1 - 3 Halogenatome, insbesondere Fluoratome, als Substituenten trägt,
- eine C₂₋₄-Alkylgruppe mit maximal 1 - 4 Halogenatomen, insbesondere Fluoratomen, als Substituenten
- eine Gruppe -(CH₂)_x-B, in der B steht für
 - eine Hydroxygruppe,
 - eine Gruppe NR⁵R⁶ oder
 - eine Gruppe CO-NR⁷R⁸ und
- x für eine Zahl von 1 bis 4,
- eine Gruppe -COOR⁹ oder
- eine Gruppe -CO-NR¹⁰R¹¹,

wobei R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C₁₋₄-Alkylgruppe, eine C₁₋₄-Hydroxyalkylgruppe und R⁵ und R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R¹⁰ und R¹¹ jeweils zusammen mit dem sie tragenden Stickstoffatom auch Teil eines Morpholino-, Piperidino- oder Pyrrolidino-Restes sein

können und R^5 auch für eine Gruppe $-SO_2-CH_3$ stehen kann mit der Maßgabe, daß dann R^6 für Wasserstoff steht, und R^9 steht für Wasserstoff oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe, sowie deren wasserlösliche Salze.

2. Aminophenol-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe (a) und R^2 für einen Substituenten ausgewählt aus der Gruppe (b) steht.
3. Aminophenol-Derivate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 für eine C1 bis C4 Alkylgruppe oder Wasserstoff steht.
4. Aminophenol-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für eine Methylgruppe steht.
5. Aminophenol-Derivate nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 für eine Methoxygruppe steht.
6. Verwendung von Aminophenol-Derivaten und deren wasserlöslichen Salzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Kupplerkomponente in Oxidationshaarfärbemitteln.
7. Oxidationsfärbemittel zum Färben von Keratinfasern enthaltend Kupplerkomponenten und Entwicklerkomponenten in einem wasserhaltigen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kuppler-Komponente ein Aminophenol-Derivat nach einem der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
8. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Entwicklerkomponenten in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, und Kupplerkomponenten in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel, enthalten sind.

9. Oxidationsfärbemittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Entwicklerkomponente, ausgewählt aus 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 3-Methyl-p-aminophenol und 2-Aminomethyl-p-aminophenol, enthalten ist.
10. Oxidationsfärbemittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin mindestens ein direktziehender Farbstoff enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/EP 98/06447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C217/84 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 125 601 A (ANDREE BUGAUT ET AL.) 14 November 1978 see column 4, line 34 - line 53; claim 13	1-10
A	EP 0 410 471 A (KAO CORPORATION) 30 January 1991 see claims 1,3,5,6,8; examples 1,2,6-8,13-15	1-10
A	WO 93 00066 A (L'OREAL) 7 January 1993 see claims; examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 February 1999

Date of mailing of the international search report

17/02/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06447

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4125601 A	14-11-1978	LU 74807 A	02-12-1977
		AT 360656 B	26-01-1981
		AT 268577 A	15-06-1980
		AU 513825 B	08-01-1981
		AU 2441377 A	26-10-1978
		BE 853733 A	19-10-1977
		CA 1074815 A	01-04-1980
		CH 622699 A	30-04-1981
		DE 2717766 A	03-11-1977
		FR 2348911 A	18-11-1977
		GB 1549752 A	08-08-1979
		JP 1250133 C	14-02-1985
		JP 55152872 A	28-11-1980
		JP 59022826 B	29-05-1984
		JP 1096862 C	14-05-1982
		JP 55149349 A	20-11-1980
		JP 56044107 B	17-10-1981
		JP 1054083 C	23-07-1981
		JP 52132030 A	05-11-1977
		JP 55049088 B	10-12-1980
		NL 7704326 A, B,	25-10-1977
EP 410471 A	30-01-1991	JP 1947837 C	10-07-1995
		JP 3058915 A	14-03-1991
		JP 6084337 B	26-10-1994
		AT 122653 T	15-06-1995
		DE 69019430 D	22-06-1995
		DE 69019430 T	14-12-1995
		ES 2075097 T	01-10-1995
		US 5015260 A	14-05-1991
		US 5104414 A	14-04-1992
		JP 1819793 C	27-01-1994
		JP 3135912 A	10-06-1991
		JP 5032365 B	14-05-1993
		JP 2017357 C	19-02-1996
		JP 3173852 A	29-07-1991
		JP 6069993 B	07-09-1994
WO 9300066 A	07-01-1993	FR 2678263 A	31-12-1992
		AT 138261 T	15-06-1996
		CA 2112369 A	07-01-1993
		DE 69211000 D	27-06-1996
		DE 69211000 T	02-10-1996
		EP 0591373 A	13-04-1994
		ES 2087542 T	16-07-1996
		JP 6508627 T	29-09-1994
		US 5443596 A	22-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06447

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C217/84 A61K7/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 125 601 A (ANDREE BUGAUT ET AL.) 14. November 1978 siehe Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 53; Anspruch 13	1-10
A	EP 0 410 471 A (KAO CORPORATION) 30. Januar 1991 siehe Ansprüche 1,3,5,6,8; Beispiele 1,2,6-8,13-15	1-10
A	WO 93 00066 A (L'OREAL) 7. Januar 1993 siehe Ansprüche; Beispiele	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Zervas, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06447

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4125601 A	14-11-1978	LU 74807 A	02-12-1977
		AT 360656 B	26-01-1981
		AT 268577 A	15-06-1980
		AU 513825 B	08-01-1981
		AU 2441377 A	26-10-1978
		BE 853733 A	19-10-1977
		CA 1074815 A	01-04-1980
		CH 622699 A	30-04-1981
		DE 2717766 A	03-11-1977
		FR 2348911 A	18-11-1977
		GB 1549752 A	08-08-1979
		JP 1250133 C	14-02-1985
		JP 55152872 A	28-11-1980
		JP 59022826 B	29-05-1984
		JP 1096862 C	14-05-1982
		JP 55149349 A	20-11-1980
		JP 56044107 B	17-10-1981
		JP 1054083 C	23-07-1981
		JP 52132030 A	05-11-1977
		JP 55049088 B	10-12-1980
		NL 7704326 A, B,	25-10-1977
EP 410471 A	30-01-1991	JP 1947837 C	10-07-1995
		JP 3058915 A	14-03-1991
		JP 6084337 B	26-10-1994
		AT 122653 T	15-06-1995
		DE 69019430 D	22-06-1995
		DE 69019430 T	14-12-1995
		ES 2075097 T	01-10-1995
		US 5015260 A	14-05-1991
		US 5104414 A	14-04-1992
		JP 1819793 C	27-01-1994
		JP 3135912 A	10-06-1991
		JP 5032365 B	14-05-1993
		JP 2017357 C	19-02-1996
		JP 3173852 A	29-07-1991
		JP 6069993 B	07-09-1994
WO 9300066 A	07-01-1993	FR 2678263 A	31-12-1992
		AT 138261 T	15-06-1996
		CA 2112369 A	07-01-1993
		DE 69211000 D	27-06-1996
		DE 69211000 T	02-10-1996
		EP 0591373 A	13-04-1994
		ES 2087542 T	16-07-1996
		JP 6508627 T	29-09-1994
		US 5443596 A	22-08-1995